

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3525871 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 25 871.3  
㉑ Anmeldetag: 19. 7. 85  
㉒ Offenlegungstag: 22. 1. 87

⑤ Int. Cl. 4:  
**B 01 D 53/36**

B 01 D 51/10  
A 62 D 3/00  
C 01 B 17/04  
B 01 J 23/10  
B 01 J 23/12  
B 01 J 23/88  
B 01 J 27/053  
B 01 J 27/18

DE 3525871 A1

*Patentamt*

㉓ **Anmelder:**  
Peter, Siegfried, Prof. Dr., 8525 Uttenreuth, DE

㉔ **Vertreter:**  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,  
8000 München

㉕ **Erfinder:**  
Peter, Siegfried, Prof. Dr., 8525 Uttenreuth, DE;  
Härtel, Georg, Dr., 8500 Nürnberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden aus sie enthaltenden Gasen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden mit reduzierenden Verbindungen aus sie enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Katalysatoren, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß Katalysatoren verwendet werden, die Verbindungen des Scandiums, des Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe und ihre Gemische enthalten, und daß die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 114 und 150° C durchgeführt wird.

DE 3525871 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden mit reduzierenden Verbindungen aus sie enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatoren Katalysatoren verwendet werden, die Verbindungen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische enthalten, und daß die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 114 bis 150°C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der 99,9 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, Metalloxid oder ihre Gemische als Trägermaterial, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, und 0,1 bis 10 Gew.-% Scandium, Yttrium, Elemente der Lanthanidenreihe, Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische, ausgedrückt als Metall, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der als Metalloxid Kobaltoxid, Molybdänoxid, Titanoxid oder ihre Gemische enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der als Trägermaterial Formkörper aus inerten Aluminiumoxiden, keramischen Massen oder Blähton enthält.
5. Verfahren nach einen der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der zusätzlich mit einer Erdalkalimetallverbindung imprägniert ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem man ein Trägermaterial aus Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, keramischen Massen, Blähton, Metalloxid und/oder ihren Gemischen in Wasser suspendiert, eine Lösung aus Salzen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihrer Gemische zugibt und durch Versetzen mit wasserlöslichen Hydroxiden, Carbonaten, Sulfaten oder Phosphaten unlösliche Verbindungen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihrer Gemische auf dem Katalysator ausfällt, den Katalysator aus der Lösung in an sich bekannter Weise abtrennt und bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 1000°C trocknet bzw. sintert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder deren Gemische zusammen mit unlöslichen Verbindungen des Aluminiums, der Metalloxide, der Erdalkalien und des Titans in Suspension auf ein Trägermaterial aufgebracht und durch Trocknung und/oder Sinterung fixiert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Scandiums, Yt-

- triums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder deren Gemische zusammen mit unlöslichen Verbindungen der Erdalkalien ausgefällt werden.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem man ein übliches Trägermaterial aus Aluminiumoxid, keramischen Massen oder Blähton oder ihren Gemischen in Wasser suspendiert, eine Lösung aus Salzen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische zugibt, eine Lösung aus löslichen Verbindungen des Aluminiums, der Metalloxide und gegebenenfalls von Erdalkalien zugibt und durch Versetzen mit wasserlöslichen Hydroxiden, Carbonaten, Sulfaten oder Phosphaten unlösliche Verbindungen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische, des Aluminiums, der Metalloxide und gegebenenfalls der Erdalkalien auf dem Träger ausfällt, den Katalysator aus der Lösung in an sich bekannter Weise abtrennt und bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 1000°C trocknet bzw. sintert.
  10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem das Trägermaterial mit Lösungen thermisch instabiler Salze des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder deren Gemische, wie mit den Nitraten, Acetaten und/oder Formiaten, imprägniert wird und daß anschließend die Salze durch Erhitzen zersetzt werden.
  11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der erhalten wird, indem man das Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, Metalloxid und/oder ihre Gemische, in Wasser suspendiert, eine Lösung oder Suspension aus Salzen des Scandiums, Yttriums, der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische zugibt, gegebenenfalls eine Lösung oder Suspension von Aluminium-, Kobalt-, Molybdän- und Titanverbindungen oder von Gemischen dieser Verbindungen zugibt, gegebenenfalls eine Lösung oder Suspension von Erdalkaliverbindungen zugibt, das Lösungsmittel in an sich bekannter Weise entfernt und den Katalysator auf einer Temperatur im Bereich von 100 bis 1000°C trocknet bzw. sintert.
  12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die über die Katalysatorschüttung geführten Gasströme mit Wasser dem Sättigungsdampfdruck von 10 bis 100°C entsprechend befeuchtet werden.
  13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierende Verbindungen Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxisulfid, Schwefelwasserstoff oder deren Gemische verwendet werden.
  14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierende Verbindungen Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen verwendet werden.
  15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbin-

dungen Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure, Ameisensäuremethylester oder ihre Gemische verwendet werden.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkörper als Schüttung oder Packung ruhend oder sich bewegend in einem Kontaktraum angebracht werden.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung unterteilt und der in jedem Teil der Schüttung erzeugte Schwefel gesammelt und aus der Kolonne ausgetragen wird.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der den Katalysator verlassende Gasstrom mit flüssigem Schwefel gewaschen wird.

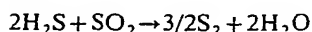
### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden mit reduzierenden Verbindungen aus sie enthaltenden Gasen.

Eine Vielzahl technischer Gasgemische enthält als Schadgaskomponenten Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen und/oder Schwefel- und Stickoxide. Diese Schadgase müssen, da sie gegebenenfalls als Katalysatortgifte wirken, oder auch aus Gründen der Luftreinhaltung abgeschieden werden. Hierzu werden die Gasgemische zum Beispiel zwecks Umwandlung der Organoschwefelverbindungen Kohlenoxisulfid (COS) oder Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) in Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), der sich aus Gasgemischen einfacher auswaschen läßt, bei erhöhten Temperaturen mit Wasserdampf behandelt. Schwefelwasserstoff wird u. a. durch Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) zu elementarem Schwefel oxidiert, Schwefeloxide (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) durch Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff zu Elementarschwefel reduziert. Schließlich wird für die Entfernung von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) deren Reduktion zu Stickstoff mit Hilfe von Ammoniak vorge-

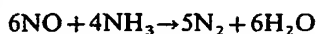
Es läßt sich aufgrund thermodynamischer Überlegungen zeigen, daß die Hydrolyse von CS<sub>2</sub> und COS mit abnehmender Temperatur zugunsten der Hydrolyseprodukte verschoben wird. Zur Erhöhung der bei niedrigen Temperaturen kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten sind bereits eine Reihe von Katalysatoren, zum Beispiel Oxide des Aluminiums und Eisens, Legierungen von Chrom und Aluminium oder solche von Kupfer, Chrom und Aluminium bekannt geworden. Die Umwandlung der Organoschwefelverbindungen COS und CS<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>S ist damit bei Temperaturen von 100 bis 200°C zu etwa 90% möglich.

In einem Aufsatz von D. Bienstock, J.H. Field und J.G. Myers, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 7021, Washington, D.C. (1967), wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem Schwefeldioxid mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und Wasser mittels eines alkalisierten Aluminiumoxidkontakts überführt wird. Für eine weitere katalytische Umsetzung nach dem Claus-Pro-



werden in der zugänglichen Literatur als wirksame Katalysatoren u.a. Aktivkohle (G. Guyot, J.E. Martin, Paper at CNGPA-Meeting, Edmonton, Alta, 11. Juni 1971), Molekularsiebe oder Zeolithe (F.K. Beach, Canadian Oil

and Gas Industries, Juli 1962, Seite 41) sowie Kontakte auf Aluminiumoxid-, Kobaltoxid- und Molybdänoxidbasis (M.J. Pearson, Hydrocarbon Processing, Februar 1973, Seite 81 bis 85) genannt. Bei Temperaturen zwischen 400 und 200°C werden Umsatzgrade, bezogen auf H<sub>2</sub>S, zwischen 30 bis 95% erreicht. In dem Artikel von O. Rentz, R. Hempelmann in "Staub-Reinhaltung der Luft", 40 (1980), 7, Seite 299 bis 304, wird angegeben, daß NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> gemäß der Gleichung



an Kontaktmassen u.a. auf Titanoxid-, Kupferoxid- und Siliciumoxidbasis mit Abscheidegraden von ca. 90%, bezogen auf NO<sub>x</sub>, bei Temperaturen von 350 bis 450°C umgesetzt werden kann. Es ist somit bekannt, daß man Organoschwefelverbindungen durch Hydrolyse in Schwefelwasserstoff überführen kann. Ferner ist bekannt, daß Schwefelwasserstoff, Schwefel- bzw. Stickoxide durch Redoxprozesse in Elementarschwefel bzw. elementaren Stickstoff überführt werden können. Die Umwandlungsgrade betragen aber im allgemeinen lediglich 90%, und es werden speziell bei den Redoxprozessen hohe Temperaturen von 300 bis 450°C benötigt.

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Gasen besteht darin, sie an Alkalien oder Erdalkalien zu binden. Dabei entstehen im allgemeinen feste Produkte, die wie beispielsweise Gips auf Deponien gelagert werden müssen. Die in Rauchgasen vorkommenden Schwefeloxide können auch zu Ammoniumsulfat verarbeitet werden. Produkte wie Ammoniumsulfat sind aber nur begrenzt als Düngemittel absetzbar. Daher ist die Verarbeitung der gesamten in Rauchgasen vorkommenden Schwefeloxide zu Ammoniumsulfat unrealistisch. Der Vorschlag, bei der Entschwefelung von Rauchgasen Schwefelsäure zu erzeugen, erscheint ebenfalls in großem Maßstab nicht praktikabel, weil die Schwefelsäure als Koppelprodukt der Energieerzeugung unabhängig vom Schwefelsäuremarkt erzeugt werden muß und Schwefelsäure in großen Mengen nur mit hohem Aufwand gelagert werden kann. Wegen der in den Calciumsulfat/-sulfid-Schlämmen vorhandenen Begleitstoffe wie Chloride, Fluoride usw. ist bei der Lagerung langfristig mit problematischen Sickerwässern zu rechnen, deren Aufbereitung entsprechende Kosten verursacht.

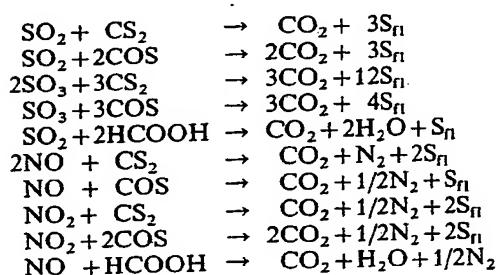
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden mit reduzierenden Verbindungen zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise durchgeführt werden kann und bei dem unschädliche Produkte entstehen, welche leicht beseitigt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren soll auf wirtschaftliche Weise ablaufen. Erfindungsgemäß sollen die im Rauchgas vorhandenen Schwefeloxide zu elementaren Schwefel umgesetzt werden, der problemlos gelagert, transportiert und weiterverarbeitet werden kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man in Gasgemischen enthaltene Organoschwefelverbindungen, wie COS und CS<sub>2</sub>, mit Schwefel- bzw. Stickoxiden quantitativ in Gegenwart von Katalysatoren zu Kohlendioxid und Elementarschwefel bzw. zu Kohlendioxid, Elementarschwefel und elementarem Stickstoff umsetzen kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden mit reduzierenden Verbindungen aus sie enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Katalysato-

ren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysatoren des Scandiums, Yttriums der Elemente der Lanthanidenreihe, der Elemente der Actinidenreihe oder ihrer Gemische enthalten und daß die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 114 bis 150°C durchgeführt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das Verfahren bei tiefen Temperaturen im Bereich von 114 bis 150°C durchgeführt werden kann und daß die Reduktion von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> an den genannten Katalysatoren simultan abläuft. Bekannt ist lange die katalytische Reduktion dieser Verbindungen bei hohen Temperaturen. Eine weitere überraschende Beobachtung ist, daß diese Katalysatoren durch den entstehenden flüssigen Schwefel nicht an Aktivität einbüßen. Alle bisher bekannten, die Reduktion von SO<sub>2</sub> zu elementarem Schwefel katalysierenden Kontakte verlieren durch den entstehenden flüssigen Schwefel ihre Aktivität. Deswegen müssen sie bei Temperaturen betrieben werden, bei denen Schwefeldampf entsteht. Bei Temperaturen unter 200°C ist jedoch der Schwefeldampfdruck so gering, daß praktisch nur flüssiger Schwefel entsteht. Das erfindungsgemäße Verfahren läuft gemäß den folgenden Bruttoreaktionsgleichungen ab.



Die Temperaturen liegen dabei kanpp über dem Schmelzpunkt des Schwefels zwischen 120 und 150°C. Überraschenderweise führt die Kapillarkondensation des Schwefels an den festen Kontakten nicht zu der Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man sie bei der Claus-Reaktion bei Unterschreiten einer Temperatur von ca. 200°C im allgemeinen beobachtet, wenn man die erfindungsgemäßen Katalysatoren anwendet. Vorteilhafterweise enthalten die Gasgemische einen gewissen Anteil an Wasserdampf.

Wenn der Partialdruck des entstehenden elementaren Schwefels den Sättigungsdampfdruck bei der Prozeßtemperatur erreicht, kondensiert der Schwefel auf dem Kontakt. Das führt dazu, daß der Katalysator seine Aktivität weitgehend verliert. Wegen des geringen Sättigungsdampfdruckes ist die katalytische Umsetzung von Schwefeloxiden und Stickoxiden in Reaktionen, bei denen elementarer Schwefel entsteht, nach den bekannten Verfahren nur bei Temperaturen oberhalb 200°C praktikabel.

Überraschenderweise werden die Kontakte nach dem Verfahren dieser Erfindung durch den entstehenden elementaren Schwefel nicht beeinträchtigt. Vielmehr läuft der entstehende Schwefel von den Kontakten ab. Nur dann, wenn der Strom an flüssigem Schwefel bestimmte Werte überschreitet, ist ein Abfall der Aktivität zu beobachten. Durch Unterteilen der Katalysatorschicht und Abführen des jeweils in einer Schicht angefallenen Schwefels kann der durch hydrodynamische Effekte bedingte Abfall der Aktivität des Katalysators vermieden werden.

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man daher im Temperaturbereich von 114 bis 115°C, wo elementarer Schwefel in flüssiger Form entsteht, arbeiten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können all die Katalysatoren als Trägermaterial verwendet werden, die auch für das bekannte Claus-Verfahren eingesetzt werden. Beispiele für Trägermaterialien sind Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, keramische Massen, Blähton, Metalloxide wie Kobaltoxid, Molybdänoxid, Titanoxid oder ihre Gemische. Die Trägermaterialien können inert oder aktiv sein und in beliebigen Formen vorliegen. Beispielsweise können sie in Form von Perlen, Pellets, hohlen Formkörpern, Ringen, Strängen, Kugeln oder als beliebig geformte Formkörper vorliegen.

Beispiele für Elemente der Lanthanidenreihe sind La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu. Beispiele für Elemente der Actinidenreihe sind Ac, Th, Pa und U.

Es ist bevorzugt, daß der erfindungsgemäße Katalysator einen Träger enthält. Als Katalysatoren können jedoch reine Verbindungen von Scandium, Yttrium, der Lanthanide, der Actinide oder ihrer Gemische verwendet werden. Beispiele sind die Oxide, Phosphate oder die in der Natur vorkommenden Mineralien. Als Mineralien, die verwendet werden können, können Ceriterden und die Yttererden genannt werden. Die Ceriterden sind Mineralien, die Lanthan bis Neodym, Samarium und Europium enthalten und in denen Cer, in einigen Fällen auch Lanthan oder Neodym, als Hauptbestandteil vorkommt. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Bastnäsit, Monazit und Allanit. Monazit ist besonders bevorzugt.

Die Yttererden sind Materialien mit Gadolinium bis Lutetium und mit Yttrium als Hauptbestandteil. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Xenotim und Gadolin. Weiterhin können auch komplexe Mineralien, in denen sowohl Yttererden als auch Ceriterden vertreten sind, verwendet werden. Auch Mineralien, die in die Seltenen Erden angereichert sind, wie bestimmte Sorten Apatit und Lapatit können bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Im allgemeinen enthält der Katalysator 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Scandium, Yttrium, Elemente der Lanthanidenreihe, Elemente der Actinidenreihe oder ihre Gemische ausgedrückt als Metall bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators und 99,9 bis 90 Gew.-% Trägermaterial wie Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, keramische Massen, Blähton, Metalloxid oder deren Gemische.

Der Fachmann kann auf einfache Weise geeignete Katalysatorträgermaterialien auswählen. Ein geeignetes Katalysatorträgermaterial auf Aluminiumoxid-Basis ist beispielsweise der zu mindestens 95 Gew.-% aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehende COS-Hydrolyse-Kontakt R 10-15 der Fa. BASF, Ludwigshafen. Die verwendeten Strangpreßlinge mit einem Durchmesser von 4 mm haben eine wahre Dichte von 3,16 g/cm<sup>3</sup>, eine Scheindichte von 1,1 g/cm<sup>3</sup>, eine Porosität von 0,65 und eine BET-Oberfläche von 257 m<sup>2</sup>/g.

Geeignete Aluminiumsilicate sind solche von Faujasit-Typ, wie sie als FCC-Katalysatoren Verwendung finden. Die Fa. Grace, P.O.Box 2117, Baltimore, Maryland 21 203, gibt zum Beispiel für ihr Handelsprodukt DA 250, als chemische Analysenwerte an: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 46,3 Gew.-%, Na<sub>2</sub>O 0,23 Gew.-%, Fe 0,7 Gew.-%, als physikalische Analysenwerte: Oberfläche 120 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g, Scheindichte 0,85 g/cm<sup>3</sup>.

Ein geeigneter, metalloxidischer Katalysator hat zum Beispiel folgende Zusammensetzung:  $\text{MoO}_3$  14 Gew.-%,  $\text{CoO}$  5 Gew.-%,  $\text{SiO}_2$  2 Gew.-%,  $\text{SO}_4$  3 Gew.-%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,7 Gew.-%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Rest (Träger). Im Labor verwendete Strangpreßlinge von 1 mm Durchmesser und Längen zwischen 2 und 8 mm, haben eine wahre Dichte von  $3,58 \text{ g/cm}^3$ , eine Scheindichte von  $1,29 \text{ g/cm}^3$ , eine Porosität von 0,64 und eine BET-Oberfläche von  $219 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Katalysatoren können in Form von Strängen, Pellets, Granulaten, Tabletten, Kugeln und Ringen oder als beliebig geformte Formkörper verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren kann auf verschiedene Arten erfolgen. Man kann Trägermaterialien in Lösungen von Salzen der aktiven Metalle suspendieren, die Salze in an sich bekannter Weise auf den Trägermaterialien ausfällen, die beladenen Trägermaterialien aus der Suspension in an sich bekannter Weise abtrennen und bei Temperaturen von 100 bis  $1000^\circ\text{C}$  während einer Zeit von 1 bis 10 Stunden trocknen bzw. sintern. Man kann auch auf inerte Trägermaterialien, zusammen mit unlöslichen Verbindungen des Scandiums, des Yttriums, der Lanthanidenreihe und/oder der Actinidenreihe unlösliche Verbindungen des Aluminiums oder der Metalloxide abscheiden. Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren Erdalkalimetalle enthalten.

Kontaktmassen können erfindungsgemäß dadurch erhalten werden, daß man Aluminiumoxide, Aluminiumsilicate oder Metalloxide auf Aluminiumoxidträgermaterial mit Salzen des Scandiums, des Yttriums, der Lanthanidenreihe und/oder der Actinidenreihe imprägniert. Die imprägnierten Katalysatoren können zum Beispiel dadurch hergestellt werden, daß man Pellets oder Stränge beispielsweise aus Aluminiumoxid evakuiert und anschließend mit wäßrigen Lösungen der Chloride, Nitrate und Sulfate der Erdalkalimetalle, des Scandiums, des Yttriums, der Lanthanide, oder der Actinide beaufschlagt. Durch Zugabe von Hydroxiden, Carbonaten oder Phosphaten der Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums und Kaliums, wird hierauf eine Salzfallung bei Temperaturen von 20 bis  $90^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bis 30 bis  $70^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Die hierbei erhaltene Kontaktmasse wird von der Suspension getrennt und bei Temperaturen von 100 bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei 100 bis  $120^\circ\text{C}$ , getrocknet.

Daneben werden wirksame Kontaktmassen dadurch erhalten, daß man für sich inaktive Materialien, wie zum Beispiel beliebig geformte gesinterte Keramikmassen oder Blähtone (zum Beispiel Liapor®) wie vorstehend beschrieben imprägniert, oder auf diese basische Aluminiumhydroxidacetat — Seltene Erden — Suspensionen bei Temperaturen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  auftrocknet.

Die auf eine der vorstehenden Arten hergestellten, erfindungsgemäßen Katalysatoren werden überraschenderweise von flüssigem Schwefel im Temperaturbereich zwischen  $120^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  nicht benetzt. So wird, unter den Bedingungen der aufgeführten Beispiele, in fester Form auf die Kontaktschüttung aufgebracht Elementarschwefel aufgeschmolzen und perlt über die Kontaktschüttung ab, ohne daß eine bleibende Minderung der Aktivität des Katalysators feststellbar ist.

Zur Herstellung der Imprägniermittel können lösliche Komponenten, zum Beispiel Chloride, Nitrate, Acetate, Acetylacetonate, Chromate des Scandiums, des Yttriums, der Seltenen Erden, neben solchen des Aluminiums und/oder der Erdalkalimetalle, bis zur Sättigungsgrenze in Wasser eingebracht werden, um gegebenen-

falls mit stöchiometrischen Mengen an Alkalihydroxyd, -carbonat, -sulfat, -phosphat, etc. gefällt zu werden. Zum anderen können schwer- bzw. unlösliche Komponenten, zum Beispiel Oxide, Sulfide, Hydroxide, Hydroxidacetate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Silikate des Scandiums, des Yttriums, der Seltenen Erden sowie des Aluminiums und/oder der Alkali- und Erdalkalimetalle in beliebigem Gewichtsverhältnis in Wasser aufgeschlämmt werden. Zur Behandlung von 1 Liter Trägermaterial mit 1 Liter Imprägniermittel sind im allgemeinen Gehalte an Erdalkaliverbindungen, und/oder Seltenen Erden Verbindungen von 1 bis 10 Gew.-% und/oder Aluminiumverbindungen im Imprägniermittel von 5 bis 90 Gew.-% ausreichend.

Gemäß einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden die über die Katalysatorschüttung geführten Gasströme mit Wasser bei Temperaturen von 10 bis  $100^\circ\text{C}$  befeuchtet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als reduzierende Verbindungen Schwefelwasserstoff, Kohlenoxisulfid, Schwefelkohlenstoff oder Verbindungen mit Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen wie Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure, Ameisensäuremethylester oder ihre Gemische verwendet werden. Die reduzierenden Verbindungen werden in einer Menge zugegeben, wie es beim Claus-Verfahren üblich ist, so daß zumindestens die stöchiometrische erforderliche Menge vorhanden ist. Im allgemeinen arbeitet man mit einem geringen Überschuß an reduzierenden Verbindungen.

Die Umsetzung der Organoschwefelverbindungen  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  sowie von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Schwefel- und/oder Stickoxiden in Gegenwart der erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysatoren ist bei Temperaturen von 114 bis  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen 120 und  $140^\circ\text{C}$ , durchführbar, wobei die Leerraumströmungsgeschwindigkeiten etwa 100 Vol./Vol./Std. betragen, was einer praktischen Betriebsweise bei technischen Anlagen entspricht.

Die Konzentration der Schadgaskomponenten können zwischen wenigen ppm bis Volumenprozenten schwanken. Der Redoxpartner wird im stöchiometrischen Verhältnis, gemäß den vorstehenden Gleichungen, dem zu behandelnden Gasstrom zudosiert.

Zweckmäßig wird mit einem gewissen Wasserdampfanteil im Gasgemisch gearbeitet, im allgemeinen genügt ein Wasserdampfpartialdruck von etwa 17 bis 150 Torr (0,02 bis 0,200 atm). Die jeweils einzuhaltenden Reaktionsbedingungen richten sich nach der Zusammensetzung und dem Druck des zu behandelnden Gasgemisches und können durch Vorversuche ermittelt werden. Die Berührung der gasförmigen Redoxpartner und der Katalysatorschüttung kann in herkömmlichen Kontaktapparaten erfolgen. Geeignete Kontakttürme können mehrere Schüttungs- oder Packungszonen für den Katalysator enthalten, ferner Demister, Vorrichtungen zur Nachwäsche des Reingasstromes zum Beispiel mit flüssigem Schwefel, Verteilerböden, sowie Sammelvorrichtungen für den ablaufenden flüssigen Schwefel. Bei Bedarf kann das Katalysatorbett auch bewegt angeordnet werden, zum Beispiel als Kugel-Umlaufsystem.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken:

#### Beispiel 1

Durch Versetzen mit 10 g Lanthanchlorid in wäßriger Lösung und Fällung mit Kaliumhydroxid wird 1 kg Aluminiumoxidstränge der Abmessung 4 mm × 8 mm und

einer Porosität von 0,65 imprägniert und in ein Reaktionsrohr mit einer Länge von 80 cm und einer lichten Weite von 4 cm eingefüllt. Über die Katalysatorschüttung wird ein bei 20°C befeuchteter Stickstoffstrom mit einer Raumgeschwindigkeit von 150 Vol./Vol./Std. geleitet, dessen Gehalt an CS<sub>2</sub> = 1000 ppm, an COS = 500 ppm beträgt und dem die stöchiometrische Menge an NO = 2500 ppm zudosiert wurde. Die mittlere Temperatur im Reaktor beträgt 140°C. Nach 40 cm Katalysatorschüttung sind Organoschwefelverbindungen und Stickstoffmonoxid nicht mehr festzustellen. Am Reaktorausgang wird die stöchiometrische Menge CO<sub>2</sub> = 1500 ppm gefunden. Im Reaktorsumpf findet sich elementarer Schwefel in flüssiger Form. Für eine Schüttung aus unimprägnierten Aluminiumoxidsträngen beträgt der Umsatz nach 40 cm Schüttung zum Beispiel für CS<sub>2</sub> lediglich 78%.

#### Beispiel 2

1 kg eines Alumosilicatpulvers (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa 2/1) mit einer scheinbaren Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> und einem Porenvolumen 0,28 cm<sup>3</sup>/g wird in 1 wäßriger Lösung von 15 g Magnesiumchlorid und 5 g Lanthannitrat suspendiert. Die Fällung erfolgt in der siedenden Lösung mit Natriumcarbonat. Der Filtratrückstand wird bei 120°C getrocknet und nach an sich bekannten Methoden zu Pillen verarbeitet. Die so erhaltenen Katalysatorpellets bilden die Schüttung in einem Reaktionsrohr von 80 cm Länge und 4 mm lichter Weite. Über die Katalysatorschüttung wird ein bei 30°C befeuchteter Stickstoffstrom mit der Raumgeschwindigkeit von 100 Vol./Vol./Std. geleitet, dessen Gehalt an SO<sub>2</sub> = 1000 ppm, an SO<sub>3</sub> = 30 ppm, an NO = 700 ppm und an NO<sub>2</sub> = 35 ppm beträgt und dem die stöchiometrische Menge an CS<sub>2</sub> = 1430 ppm zudosiert wurde. Die mittlere Temperatur im Reaktor beträgt 130°C. Nach 40 cm Katalysatorschüttung hat eine quantitative Umsetzung zu CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Elementarschwefel stattgefunden.

Mit dem Alumosilicatpulver allein wird bei sonst gleichen Bedingungen lediglich ein Umsatz der Schadgase SO<sub>2</sub> und NO von kleiner 10% gefunden.

#### Beispiel 3

1 kg Kontaktstränge aus Co- und Mo-Oxid auf Aluminiumoxid (MoO ca. 15 Gew.-%, CoO ca. 5 Gew.-%) mit einer Porosität von 0,64 werden mit 10 g Thoriumnitrat durch Fällung mit einer 0,1normalen Lösung aus gleichen Teilen primärem und sekundärem Kaliumphosphat imprägniert. Damit wird ein Reaktionsrohr von 80 cm Länge und 4 cm lichter Weite befüllt. Über der Katalysatorschüttung werden zwei Stickstoffströme mit einer Raumgeschwindigkeit von in der Summe 100 Vol./Vol./Std. vermischt. Die Konzentrationen an Schadgasen betragen zum einen an CS<sub>2</sub> = 1000 ppm und an COS = 1000 ppm, an H<sub>2</sub>S = 1000 ppm, zum anderen an SO<sub>2</sub> = 1500 ppm und an NO = 1000 ppm. Die mittlere Temperatur im Reaktor beträgt 150°C. Nach 50 cm Katalysatorschüttung sind die Schadgaskomponenten CS<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und NO vollständig in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Elementarschwefel umgewandelt.

#### Beispiel 4

Durch Versetzen mit 10 g Lanthannitrat hexahydrat in wäßriger Lösung und Fällung mit Natronlauge werden

500 g Aluminiumoxidstränge der Abmessung 4 mm × 8 mm und einer Porosität von 0,65 imprägniert. Nach Trocknung bei 130°C werden die Katalysatorstränge in ein Reaktionsrohr mit der Länge von 80 cm und einer lichten Weite von 40 mm eingefüllt und durch Überleiten eines Wasserdampf-Schwefelkohlenstoff-Gemisches bei 140°C sulfidiert. Anschließend wird über die Katalysatorschüttung ein, bei 96°C durch eine Ameisensäure-Wasser-Mischung azeotroper Zusammensetzung geleiteter Stickstoffstrom mit einer Raumgeschwindigkeit von 100 Vol./Vol./Std. geführt. Vor Eintritt in den Reaktor wird dem Stickstoffstrom zusätzlich SO<sub>2</sub> bis zu einem Gehalt von 2000 Vol.-ppm, NO bis zu einem Gehalt von 500 Vol.-ppm zudosiert. Am Reaktorausgang sind SO<sub>2</sub> und NO nicht mehr durch gaschromatographische Analyse nachweisbar; dagegen wird die stöchiometrische Menge CO<sub>2</sub> = 4500 Vol.-ppm gefunden.

#### Beispiel 5

Auf 1 kg Blähtonkugeln (Liapor®) Typ 3, Schüttdichte 325 ± 25 kg/m<sup>3</sup>, (Korngröße 4/8 mm) werden aus 1 Liter Imprägniermittel 50 g Aluminiumhydroxidacetat und 5 g Lanthanchlorid aufgetrocknet. Mit den behandelten Kugeln wird ein Reaktionsrohr von 5 cm lichter Weite und 25 cm Länge befüllt. Über die regellose Kugelschüttung wird ein bei 60°C befeuchteter Stickstoffstrom mit einer Raumgeschwindigkeit von 100 Vol./Vol./Std. geleitet, dessen Gehalt an SO<sub>2</sub> 2000 ppm, an NO 1000 ppm beträgt und dem die stöchiometrische Menge an H<sub>2</sub>S = 5000 ppm zudosiert wurde. Die mittlere Temperatur im Reaktor beträgt bei stationären Bedingungen 135°C. Nach Durchströmen einer 5 cm hohen Sprudelschicht aus flüssigem Elementarschwefel bei 125°C ist das den Reaktor verlassende Reingas von Elementarschwefeldämpfen befreit. Die Analyse der Gasphase am Reaktorausgang ergibt einen Umsatz bezüglich SO<sub>2</sub> von 89%, bezüglich NO von 68%. Gibt man auf die Katalysatorschüttung 10 g Schwefelblüte, so wird diese aufgeschmolzen und perlt über die Schüttung, ohne daß diese benetzt wird, ab. Dabei sinkt der Umsatz von SO<sub>2</sub> und NO vorübergehend auf Werte kleiner 50% und erreicht im Verlaufe von 1 bis 2 Stunden wieder die vor der Zugabe der Schwefelblüte gemessenen Umsatzgerade für SO<sub>2</sub> und NO.